

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 5 月 16 日 (16.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/38268 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 23/89, C01B 3/40 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 福永哲也 (FUKU-NAGA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/09660
- (22) 国際出願日: 2001 年 11 月 5 日 (05.11.2001) (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館4階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (30) 優先権データ:
特願2000-339897 2000 年 11 月 8 日 (08.11.2000) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR HYDROCARBON REFORMING AND METHOD OF REFORMING HYDROCARBON WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 炭化水素の改質触媒及びそれを用いた炭化水素の改質方法

(57) Abstract: A catalyst suitable for use in various reforming reactions of hydrocarbons; and a process for producing hydrogen or a synthesis gas which comprises using this catalyst to reform a hydrocarbon. The catalyst comprises an alumina support containing cerium oxide and supported thereon (a) at least one platinum-group element ingredient selected among ruthenium, platinum, rhodium, palladium, and iridium, (b) a cobalt ingredient and/or nickel ingredient, and as an optional ingredient (c) an alkaline earth metal ingredient. The catalyst is used to conduct the steam reforming, thermal self-reforming, partial oxidative reforming, or carbon dioxide reforming of a hydrocarbon to produce hydrogen or a synthesis gas.

(57) 要約:

炭化水素の各種改質用として好適な触媒、並びにこの触媒を用いて炭化水素を改質し、水素又は合成ガスを製造する方法が開示されている。

本発明の炭化水素の改質触媒は、酸化セリウムを含むアルミナ担体に、(a) ルテニウム、白金、ロジウム、パラジウム及びイリジウムの中から選ばれる少なくとも一種の白金族元素成分、(b) コバルト成分及び／又はニッケル成分及び場合により(c) アルカリ土類金属成分を担持してなるものである。

また、該触媒を用いて炭化水素の水蒸気改質、自己熱改質、部分酸化改質あるいは二酸化炭素改質を行うことにより、水素又は合成ガスが製造される。

WO 02/38268 A1



LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

炭化水素の改質触媒及びそれを用いた炭化水素の改質方法

技術分野

本発明は、炭化水素の改質触媒及びそれを用いた炭化水素の改質方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、酸化セリウムを含むアルミナ担体に、活性成分として特定の白金族元素を担持してなる、炭化水素の各種改質用として好適な触媒、及び該触媒を用いて、炭化水素の水蒸気改質、自己熱改質、部分酸化改質あるいは二酸化炭素改質を行う方法に関するものである。

背景技術

近年、環境問題から新エネルギー技術が脚光を浴びており、この新エネルギー技術の一つとして燃料電池が注目を集めている。この燃料電池は、水素と酸素を電気化学的に反応させることにより、化学エネルギーを電気エネルギーに変換させるものであって、エネルギーの利用効率が高いという特徴を有しており、民生用、産業用あるいは自動車用などとして、実用化研究が積極的になされている。

この燃料電池には、使用する電解質の種類に応じて、リン酸形、熔融炭酸塩形、固体酸化物形、固体高分子形などのタイプが知られている。一方、水素源としては、メタノール、メタンを主体とする液化天然ガス、この天然ガスを主成分とする都市ガス、天然ガスを原料とする合成液体燃料、さらには石油系のナフサや灯油などの石油系炭化水素の使用の研究がなされている。

これらの石油系炭化水素を用いて水素を製造する場合、一般に、該炭化水素に対して、触媒の存在下に水蒸気改質処理がなされる。このような炭化水素の水蒸気改質処理の触媒として、従来から担体にルテニウムを活性成分として担持したものが研究されており、比較的高活性でかつ低スチーム／カーボン比の運転条件下でも炭素の析出が抑制されるなどの利点を有し、近年、長寿命の触媒を必要とする燃料電池への適用が期待されている。

他方、酸化セリウムがルテニウム触媒の助触媒的效果があることが見いだされ

てから、酸化セリウムとルテニウムをベースとした触媒の研究がなされいくつかの特許が出願されている（特公昭59-29633号公報、特開昭60-147242号公報、特開平4-281845号公報、特開平9-10586号公報、特開2000-61307号公報）。

さらに、ルテニウム以外にも白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、ニッケルをベースにした触媒の研究もなされている。しかしながら、炭化水素の水蒸気改質触媒としての活性が未だ十分とは言えず、その上、炭素の析出量も多いという課題が残されていた。

また、水素の製造に関しては、前記の水蒸気改質処理の他に、自己熱改質処理、部分酸化改質処理、二酸化炭素改質処理などについても研究され、一般に同じ改質触媒で、上記の全ての改質処理ができることはわかっている。さらに、条件を若干変えることにより上記の全ての改質処理について、合成ガスの製造ができることも知られている。上記の自己熱改質処理、部分酸化改質処理、二酸化炭素改質処理についても、触媒として、ルテニウム、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウムなどの白金族元素が研究されているが、活性的に未だ不十分であった。

発明の開示

このような状況下で、本発明の第1の目的は、炭化水素の各種改質に好適に用いられる、白金族元素を活性成分とした活性に優れる炭化水素の改質触媒を提供することにある。また、本発明の第2の目的は、上記改質触媒を用いて、炭化水素を効率よく水蒸気改質、自己熱改質、部分酸化改質あるいは二酸化炭素改質処理する方法を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、酸化セリウムを含むアルミナ担体に、特定の白金族元素成分とコバルト成分やニッケル成分、さらに場合によりアルカリ土類金属成分を担持させてなる触媒により、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) 酸化セリウムを含むアルミナ担体に、(a) ルテニウム、白金、ロジウム

、パラジウム及びイリジウムの中から選ばれる少なくとも一種の白金族元素成分及び（b）コバルト成分及び／又はニッケル成分を担持してなる炭化水素の改質触媒、

（２）上記の炭化水素の改質触媒を用いて炭化水素の水蒸気改質を行い、水素又は合成ガスを製造することを特徴とする炭化水素の水蒸気改質方法、

（３）上記の炭化水素の改質触媒を用いて炭化水素の自己熱改質を行い、水素又は合成ガスを製造することを特徴とする炭化水素の自己熱改質方法、

（４）上記の炭化水素の改質触媒を用いて炭化水素の部分酸化改質を行い、水素又は合成ガスを製造することを特徴とする炭化水素の部分酸化改質方法、及び

（５）上記の炭化水素の改質触媒を用いて炭化水素の二酸化炭素改質を行い、水素又は合成ガスを製造することを特徴とする炭化水素の二酸化炭素改質方法、を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

まず、本発明の炭化水素の改質触媒について説明する。

本発明の改質触媒においては、担体として、酸化セリウムを含むアルミナが用いられる。該アルミナとしては、市販の α 、 β 、 γ 、 η 、 θ 、 κ 、 χ のいずれの結晶形態のものも使用できる。また、ペーマイト、バイアライト、ギブサイト等のアルミナ水和物を焼成したものも使用できる。この他に、硝酸アルミニウムにpH 8～10のアルカリ緩衝液を加えて水酸化物の沈殿を生成させ、これを焼成したものを使用してもよいし、塩化アルミニウムを焼成してもよい。また、アルミニウムイソプロポキシド等のアルコキシドを2-プロパノール等のアルコールに溶解させ、加水分解用の触媒として塩酸等の無機酸を添加してアルミナゲルを調製し、これを乾燥、焼成するゾル・ゲル法によって調製したものを使用することもできる。

酸化セリウムについては、市販の酸化セリウムも使用できるし、例えば、硝酸セリウム $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、塩化セリウム $[\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ 、炭酸セリウム $[\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 等から通常の方法で調製したものも使用できる。

酸化セリウムを含むアルミナは、上記のアルミナと酸化セリウムを混合して使用してもよいが、アルミナに上記のセリウム化合物の水溶液を含浸させて調製したもののほうが好ましい。

酸化セリウムとアルミナの割合については、酸化セリウム 5 ～ 40 重量%及びアルミナ 95 ～ 60 重量%が好ましい。アルミナが 95 重量%を超えると、酸化セリウムの効果がでない場合があり、アルミナが 60 重量%未満であると、担体表面積の低下や触媒強度の低下を引き起こす場合があり好ましくない。

本発明の改質触媒においては、このようにして得られた酸化セリウムを含むアルミナ担体に、(a) ルテニウム、白金、ロジウム、パラジウム及びイリジウムの中から選ばれる少なくとも一種の白金族元素成分、(b) コバルト成分及び／又はニッケル成分、及び必要により(c) アルカリ土類金属成分が担持される。担持方法としては特に制限はなく、各成分を逐次担持させてもよいし、同時に担持させてもよい。例えば(a)成分、(b)成分及び(c)成分を含む溶液をそれぞれ調製し、逐次担持させる方法、あるいは(a)及び(b)成分、(a)及び(c)成分又は(b)及び(c)成分を含む溶液を調製し、この溶液と残りの成分を含む溶液を用いて逐次担持させる方法、(a)、(b)及び(c)成分を含む溶液を調製し、同時に担持させる方法を用いることができるが、同時に担持させる方法が、経済上好ましい。

担持操作としては、加熱含浸法、常温含浸法、真空含浸法、常圧含浸法、含浸乾固法、ポアファイリング法等の各種含浸法、浸漬法、軽度浸潤法、湿式吸着法、スプレー法、塗布法などの各種の方法が採用できるが、含浸法が好ましい。

また、担持操作の条件については、従来の場合と同様に、大気圧下または減圧下で好適に行うことができ、その際の操作温度としては特に制限はなく、室温又は室温付近で行うことができるし、必要に応じて加熱又は加温し、例えば室温～80℃程度の温度で好適に行うことができる。また、接触時間は1分間～10時間程度である。

(a)成分源のルテニウム化合物として、例えば、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ru}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2(\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O}))$ 、 $(\text{NH}_4)_2(\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O}))$ 、 $\text{K}_2(\text{RuCl}_5$

(NO))、 $\text{RuBr}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2RuO_4 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 、 $(\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3)\text{OAc} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_4(\text{Ru}(\text{CN})_6) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2(\text{Ru}(\text{NO})_2)_4(\text{OH})(\text{NO})$ 、 $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$ 、 $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Br}_3$ 、 $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_2$ 、 $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Br}_2$ 、 $(\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14})\text{Cl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5)\text{Cl}_3$ 、 $(\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ 、 $(\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3) \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ 、 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $(\text{RuCl}_2(\text{cod}))_n$ 、 $\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 、 $(\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2)_n$ 、 $\text{Ru}_2\text{I}_4(\text{p-cymene})_2$ などのルテニウム塩を挙げることができる。好ましくは、取扱い上の点で $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ru}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{Cl}_4 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が用いられる。

(a) 成分源の白金化合物として、 PtCl_4 、 H_2PtCl_6 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_2$ 、 H_2PtBr_6 、 $\text{NH}_4[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ などを挙げることができる。

(a) 成分源のロジウム化合物として、 Na_3RhCl_6 、 $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_6$ 、 $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ 、 RhCl_3 などを挙げることができる。

(a) 成分源のパラジウム化合物として、 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ 、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 、 PdCl_2 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ などを挙げることができる。

(a) 成分源のイリジウム化合物として、 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 、 IrCl_3 、 H_2IrCl_6 などを挙げることができる。

これらの化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、(b) 成分源のニッケル化合物として、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiSO_4 、 NiCl_2 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ などを挙げることができる。またコバルト化合物として、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoCl_2

2 、 CoSO_4 、 $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CoF_3 などを挙げるができる。これらの化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

さらに、必要に応じて用いられる(c)成分源のアルカリ土類金属化合物として、 BaBr_2 、 $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ 、 BaCl_2 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 、 BaI_2 、 $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 BaS 、 BaS_2O_6 、 BaS_4O_6 、 $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 等のBa塩； CaBr_2 、 CaI_2 、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaSO_4 、 CaS_2O_3 、 CaS_2O_6 、 $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 等のCa塩； MgBr_2 、 MgCO_3 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ 、 MgI_2 、 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 MgSO_3 、 MgSO_4 、 MgS_2O_6 、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 等のMg塩； SrBr_2 、 SrCl_2 、 SrI_2 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 SrO 、 SrS_2O_3 、 SrS_2O_5 、 SrS_4O_6 、 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 等のSr塩を挙げる事ができ、これらの化合物を一種単独でも、二種以上を併用してもよい。中でも、耐熱性の向上などの点からマグネシウム塩が好ましい。

なお、上記の(a)，(b)，(c)成分源の化合物は、上記の化合物に限定されるものではない。通常、一定の溶媒に対して溶解性を示すものだけに限らず、酸や酸性化合物の添加または共存によって十分に溶解できるものであれば、各種のものが使用可能である。したがって、溶解性の向上及びpHの調整のために、(a)，(b)，(c)成分源の各化合物の溶液には、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、酢酸、しゅう酸等の有機酸を添加する場合がある。また、(a)，(b)，(c)成分源の各化合物の溶液の濃度は、触媒の各成分の担持量によって適宜決定すればよい。

本発明の改質触媒においては、(a)成分である白金族元素成分の担持量は、触媒全量に基づき、金属換算で、好ましくは0.1～8重量%、より好ましくは0.5～5重量%の範囲で選定される。この担持量が0.1重量%未満では触媒

活性が不十分となる場合があり、8重量%を超えるとその量の割には触媒活性の向上効果がみられず、むしろ経済的に不利となる。

また、(b)成分であるコバルト成分及び／又はニッケル成分の担持量は、触媒全量に基づき、金属換算で、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.5～10重量%の範囲で選定される。この担持量が0.1重量%未満では触媒活性の向上効果が十分に発揮されにくく、20重量%を超えるとその量の割には触媒活性の向上効果が認められず、むしろ経済的に不利となる。

さらに、必要に応じて担持される(c)成分であるアルカリ土類金属成分の担持量は、触媒全量に基づき、金属換算で、好ましくは1～20重量%、より好ましくは2～10重量%の範囲で選定される。この担持量が1重量%未満では触媒の耐熱性の向上が充分でない場合があり、20重量%を超えるとその量の割には触媒活性あるいは耐熱性の向上効果が認められず、むしろ触媒活性が低下する場合がある。

担体に、前記各成分の担持操作を行ったのち、乾燥処理するが、この乾燥方法としては、例えば自然乾燥、ロータリーエバポレーター又は送風乾燥機による乾燥方法などを用いることができる。

改質触媒の調製においては、通常、乾燥を行った後焼成を行うが、その場合、触媒活性成分である(a)成分が高温焼成により飛散や酸化、更には凝集を引き起こし、触媒活性を低下させる要因になることがあるため、(a)成分が担持された後は焼成を行わない方が好ましい。

焼成を行わない場合は、担持した各成分塩の分解工程を新たに組み合わせることが好ましい。これは、塩化物や硝酸化物等として担持された成分が、反応装置内で分解し、流出するのを防ぐためである。その分解工程としては、無酸素雰囲気下(窒素、水素等)で加熱する方法、もしくはアルカリ水溶液と反応させ、担持成分を水酸化物に変える方法等がある。中でも、アルカリ水溶液を用いる方法がより簡便である。その場合、アルカリ水溶液としては、アルカリ性を示すものであれば特に制限はなく、例えば、アンモニア水溶液、アルカリ金属やアルカリ土類金属化合物の水溶液が挙げられる。特に、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物が好ましく用いられる。このアルカリ水溶液での分

解工程では、高濃度のアルカリ水溶液を使用することが好ましい。

焼成を行う場合には、空气中または空気気流中で、通常400～800℃、好ましくは450～800℃で、2～6時間程度、好ましくは2～4時間程度焼成する。

このようにして調製される触媒の形状及びサイズとしては、特に制限はなく、例えば、粉末状、球状、粒状、ハニカム状、発泡体状、繊維状、布状、板状、リング状など、一般に使用されている各種の形状及び構造のものが利用可能である。

上記調製された触媒を反応器に充填した後、反応前に水素還元を行う。水素還元は、通常、水素気流下、500～800℃、好ましくは600～700℃の温度で、1～24時間程度、好ましくは3～12時間程度行う。

本発明の炭化水素の改質触媒は、炭化水素の水蒸気改質、自己熱改質、部分酸化改質又は二酸化炭素改質触媒として、好適に用いられる。

本発明の改質触媒の中で、(a)成分の白金族元素成分がルテニウム成分であるものが、触媒活性及びその他の点から好ましく、特に、炭化水素を水蒸気改質する際の触媒として有利である。

次に、本発明の炭化水素の改質方法について説明する。

本発明の炭化水素の改質方法には、前述の改質触媒を用いて、(1)炭化水素を水蒸気改質する方法、(2)炭化水素を自己熱改質する方法、(3)炭化水素を部分酸化改質する方法、及び(4)炭化水素を二酸化炭素改質する方法の4つの態様があり、これらの改質方法によって、水素又は合成ガスが得られる。

まず、前記(1)の水蒸気改質方法について説明する。

この方法における水蒸気改質反応に用いられる原料炭化水素としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の炭素数が1～16程度の直鎖状又は分岐状の飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環式飽和炭化水素、単環及び多環芳香族炭化水素、都市ガス、LPG、ナフサ、灯油等の各種の炭化水素を挙げることができる。

また一般に、これらの原料炭化水素中に硫黄分が存在する場合には、脱硫工程

を通して、通常、硫黄分が0.1ppm以下になるまで脱硫を行うことが好ましい。原料炭化水素中の硫黄分が0.1ppm程度より多くなると、水蒸気改質触媒が失活する原因になることがある。脱硫方法は特に限定されないが、水添脱硫、吸着脱硫などを適宜採用することができる。なお、水蒸気改質反応に使用する水蒸気としては特に制限はない。

反応条件としては、スチーム／カーボン（モル比）が、通常1.0～10、好ましくは1.5～5、より好ましくは2～4となるように炭化水素量と水蒸気量を決定すればよい。このようにスチーム／カーボン（モル比）を調整することにより、水素含有量の多い生成ガスを効率よく得ることができる。

反応温度は、通常、200～900℃、好ましくは250～900℃、さらに好ましくは300～800℃である。反応圧力は、通常0～3MPa・G、好ましくは0～1MPa・Gである。

灯油あるいはそれ以上の沸点を有する炭化水素を原料とする場合、水蒸気改質触媒層の入口温度を630℃以下、好ましくは600℃以下に保って水蒸気改質を行うのがよい。入口温度が630℃を超えると、炭化水素の熱分解が促進され、生成したラジカルを経由して触媒あるいは反応管壁に炭素が析出して、運転が困難になる場合がある。なお、触媒層出口温度は特に制限はないが、650～800℃の範囲が好ましい。650℃未満では水素の生成量が充分でないおそれがあり、800℃を超えると、反応装置は耐熱材料を必要とする場合があり、経済的に好ましくない。

なお、水素製造の場合と合成ガス製造とでは反応条件が若干異なる。水素製造の場合は、水蒸気は多めに入れ、反応温度は低めで、反応圧力は低めである。逆に、合成ガス製造の場合は、水蒸気は少なめ、反応温度は高め、反応圧力は高めになる。

このような炭化水素の水蒸気改質方法においては、改質触媒として、(a)成分の白金族元素成分が、ルテニウム成分であるものが好適である。

次に、本発明の改質触媒を用いた炭化水素の自己熱改質方法、部分酸化改質方法及び二酸化炭素改質方法について説明する。

自己熱改質反応は炭化水素の酸化反応と炭化水素と水蒸気の反応が同一リアク

ター内又は連続したリアクター内で起こり、水素製造と合成ガス製造では反応条件は若干異なるが、通常、反応温度は $200 \sim 1,300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $400 \sim 1,200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $500 \sim 900^{\circ}\text{C}$ である。スチーム／カーボン（モル比）は、通常、 $0.1 \sim 10$ 、好ましくは $0.4 \sim 4$ である。酸素／カーボン（モル比）は、通常、 $0.1 \sim 1$ 、好ましくは $0.2 \sim 0.8$ である。反応圧力は、通常、 $0 \sim 10 \text{ MPa} \cdot \text{G}$ 、好ましくは $0 \sim 5 \text{ MPa} \cdot \text{G}$ 、より好ましくは $0 \sim 3 \text{ MPa} \cdot \text{G}$ である。炭化水素としては、水蒸気改質反応と同様なものが使用される。

部分酸化改質反応は炭化水素の部分酸化反応が起こり、水素製造と合成ガス製造では反応条件は若干異なるが、通常、反応温度は $350 \sim 1,200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $450 \sim 900^{\circ}\text{C}$ である。酸素／カーボン（モル比）は、通常、 $0.4 \sim 0.8$ 、好ましくは $0.45 \sim 0.65$ である。反応圧力は、通常、 $0 \sim 30 \text{ MPa} \cdot \text{G}$ 、好ましくは $0 \sim 5 \text{ MPa} \cdot \text{G}$ 、より好ましくは $0 \sim 3 \text{ MPa} \cdot \text{G}$ である。炭化水素としては、水蒸気改質反応と同様なものが使用される。

二酸化炭素改質反応は炭化水素と二酸化炭素の反応が起こり、水素製造と合成ガス製造では反応条件は若干異なるが、通常、反応温度は $200 \sim 1,300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $400 \sim 1,200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $500 \sim 900^{\circ}\text{C}$ である。二酸化炭素／カーボン（モル比）は、通常、 $0.1 \sim 5$ 、好ましくは $0.1 \sim 3$ である。水蒸気を入れる場合には、スチーム／カーボン（モル比）は、通常、 $0.1 \sim 10$ 、好ましくは $0.4 \sim 4$ である。酸素を入れる場合には、酸素／カーボン（モル比）は、通常、 $0.1 \sim 1$ 、好ましくは $0.2 \sim 0.8$ である。反応圧力は、通常、 $0 \sim 10 \text{ MPa} \cdot \text{G}$ 、好ましくは $0 \sim 5 \text{ MPa} \cdot \text{G}$ 、より好ましくは $0 \sim 3 \text{ MPa} \cdot \text{G}$ である。炭化水素としては、通常はメタンが用いられるが、水蒸気改質反応と同様なものが使用される。

以上の改質反応の反応方式としては、連続流通式、回分式のいずれの方式であってもよいが、連続流通式が好ましい。連続流通式を採用する場合、炭化水素の液空間速度（LHSV）は、通常、 $0.1 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは $0.25 \sim 5 \text{ hr}^{-1}$ である。また、炭化水素としてメタンなどのガスを用いる場合は、ガス時空間速度（GHSV）は、通常、 $200 \sim 100,000 \text{ hr}^{-1}$ である。

反応形式としては、特に制限はなく、固定床式、移動床式、流動床式いずれも採用できるが、固定床式が好ましい。反応器の形式としても特に制限はなく、例えば管型反応器等を用いることができる。

上記のような条件で本発明の改質触媒を用いて、炭化水素の水蒸気改質反応、自己熱改質反応、部分酸化反応、炭酸ガス改質反応を行なわせることにより水素を含む混合物を得ることができ、燃料電池の水素製造プロセスに好適に使用される。また、メタノール合成、オキソ合成、ジメチルエーテル合成、フィッシャー・トロプッシュ合成用の合成ガスも効率よく得ることができる。

次に、本発明を実施例及び試験例によってさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

硝酸セリウム〔 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製〕126gを200ミリリットルの純水に溶解させ、これをアルミナ担体（NA-3、日揮ユニバーサル社製）200gに含浸させた。その後、ロータリーエバポレーターを用いて、80℃、3時間乾燥させた。さらに、マッフル炉にて、750℃、3時間焼成し、酸化セリウムを含有するアルミナ担体を調製した。その担体は、アルミナが80重量%で、酸化セリウムが20重量%であった。

次いで、上記担体40gに、活性成分としての三塩化ルテニウム（ $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、田中貴金属社製；Ru含有量39.16重量%）4.3gと硝酸コバルト〔 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製〕9.1gを30ミリリットルの純水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて80℃、3時間乾燥させた。

続いて、5モル/リットル濃度の水酸化ナトリウム溶液1リットル中に、上記の触媒を浸し、ゆっくり1時間攪拌し、含浸させた化合物の分解を行った。その後、触媒を蒸留水でよく洗浄し、再度ロータリーエバポレーターで80℃、3時間乾燥させ、Ru4重量%、Co4重量%、 CeO_2 18重量%及び Al_2O_3 残余からなる触媒1（このような組成の触媒を4Ru/4Co/18 CeO_2 / Al_2O_3 触媒と記す。以下同様）を得た。

実施例 2

実施例 1 と同様にして調製した担体 40 g に、三塩化ルテニウム ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、田中貴金属社製；Ru 含有量 39.16 重量%) 4.3 g と硝酸コバルト [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製] 9.1 g、さらに硝酸マグネシウム [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製] 10.3 g を 25 ミリリットルの純水に溶解させた水溶液を含浸させ、その後、ロータリーエバポレーターを用いて 80℃、3 時間乾燥させた。

その後、実施例 1 と同様な操作を行い、 $4\text{Ru}/4\text{Co}/4\text{Mg}/17.4\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒からなる触媒 2 を得た。

実施例 3

実施例 1 において、三塩化ルテニウムの使用量を 0.51 g に変えた以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、 $0.5\text{Ru}/4\text{Co}/18\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒からなる触媒 3 を得た。

実施例 4

実施例 1 において、三塩化ルテニウムの使用量を 2.04 g に変えた以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、 $2\text{Ru}/4\text{Co}/18\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒からなる触媒 4 を得た。

実施例 5

実施例 1 において、三塩化ルテニウムの使用量を 8.2 g に変えた以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、 $8\text{Ru}/4\text{Co}/18\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒からなる触媒 5 を得た。

実施例 6

実施例 2 において、三塩化ルテニウムの使用量を 8.2 g に変えた以外は、実施例 2 と同様な操作を行い、 $8\text{Ru}/4\text{Co}/4\text{Mg}/18\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒からなる触媒 6 を得た。

実施例 7

実施例 1 において、三塩化ルテニウムの使用量を 10.2 g に変えた以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、 $10\text{Ru}/4\text{Co}/18\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒からなる触媒 7 を得た。

比較例 1

実施例 1 において、担体に活性成分を担持させる際に、硝酸コバルトを使用せず、かつ純水の使用量を 36 ミリリットルにした以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、 $4\text{Ru}/19\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒からなる比較触媒 1 を得た。

実施例 8

実施例 1 において、三塩化ルテニウムの代わりに、塩化白金酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製) 4.2 g を用いた以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、 $4\text{Pt}/4\text{Co}/18\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒からなる触媒 8 を得た。

実施例 9

実施例 1 において、三塩化ルテニウムの代わりに、硝酸パラジウム [$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、和光純薬工業社製] 3.5 g を用いた以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、 $4\text{Pd}/4\text{Co}/18\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒からなる触媒 9 を得た。

実施例 10

実施例 1 において、三塩化ルテニウムの代わりに、塩化ロジウム ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製) 4.1 g を用いた以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、 $4\text{Rh}/4\text{Co}/18\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒からなる触媒 10 を得た。

実施例 11

実施例 1 において、担体に活性成分を担持させる際に、三塩化ルテニウムの代わりに、塩化イリジウム酸塩酸溶液 (H_2IrCl_6 、小島化学薬品社製、Ir 含有量 = 100 g/リットル) 16 ミリリットルを用い、かつ純水の使用量を 20 ミリリットルにした以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、 $4\text{Ir}/4\text{Co}/18\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒からなる触媒 11 を得た。

比較例 2

実施例 1 において、担体に活性成分を担持させる際に、三塩化ルテニウムの代わりに、塩化白金酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬工業社製) 4.2 g を用い、かつ硝酸コバルトを使用せず、純水の使用量を 36 ミリリットルにした以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、 $4\text{Pt}/18\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒

からなる比較触媒 2 を得た。

比較例 3

実施例 1 において、担体に活性成分を担持させる際に、三塩化ルテニウムの代わりに、硝酸パラジウム $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$ 、和光純薬工業社製 3.5 g を用い、かつ硝酸コバルトを使用せず、純水の使用量を 36 ミリリットルにした以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、4 Pd / 18 CeO₂ / Al₂O₃ 触媒からなる比較触媒 3 を得た。

比較例 4

実施例 1 において、担体に活性成分を担持させる際に、三塩化ルテニウムの代わりに、塩化ロジウム $[\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 、和光純薬工業社製 4.1 g を用い、かつ硝酸コバルトを使用せず、純水の使用量を 36 ミリリットルにした以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、4 Rh / 18 CeO₂ / Al₂O₃ 触媒からなる比較触媒 4 を得た。

比較例 5

実施例 1 において、担体に活性成分を担持させる際に、三塩化ルテニウムの代わりに、塩化イリジウム酸塩酸溶液 (H_2IrCl_6 、小島化学薬品社製、Ir 含有量 = 100 g / リットル) 16 ミリリットルを用い、かつ硝酸コバルトを使用せず、純水の使用量を 20 ミリリットルとした以外は、実施例 1 と同様な操作を行い、4 Ir / 18 CeO₂ / Al₂O₃ 触媒からなる比較触媒 5 を得た。

試験例 1

触媒 1 ~ 触媒 7 及び比較触媒 1 について、水蒸気改質触媒としての活性を、下記の方法により、C1 転化率として測定・評価した。結果を第 1 表に示す。

< C1 転化率の測定 >

0.5 ~ 1 mm 径に粉碎した各触媒 1.0 ミリリットルに SiC 4.0 ミリリットルを加えたものを、内径 20 mm の石英反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中で、600℃ で 1 時間水素還元処理を行った後、硫黄分 0.1 ppm 以下まで脱硫した市販の JIS 1 号灯油を原料炭化水素として用い、LHSV = 15 hr⁻¹、スチーム / カーボン (モル比) = 1 の条件で JIS 1 号灯油及び水蒸気を導入し、常圧、反応温度 600℃ (触媒層の中央部) で水蒸気改質反応

(加速劣化試験)を実施した。得られたガスをサンプリングしてガスクロマトグラフィーにてその成分と濃度を測定した。この結果をもとに、C 1 転化率を下記式により求めた。

$$\text{C 1 転化率 (\%)} = (A/B) \times 100$$

〔上記式において、A = CO モル流量 + CO₂ モル流量 + CH₄ モル流量 (いずれも反応器出口における流量)、B = 反応器入口側の灯油の炭素モル流量である。〕

第 1 表

No.	触 媒	C 1 転化率 (%)
	構 造	
触媒 1	4Ru/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	45.2
触媒 2	4Ru/4Co/4Mg/17.4CeO ₂ /Al ₂ O ₃	43.0
触媒 3	0.5Ru/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	24.7
触媒 4	2Ru/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	31.3
触媒 5	8Ru/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	58.6
触媒 6	8Ru/4Co/4Mg/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	59.8
触媒 7	10Ru/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	58.3
比較触媒 1	4Ru/19CeO ₂ /Al ₂ O ₃	22.9

試験例 2

触媒 8 ～触媒 11 及び比較触媒 2 ～比較触媒 5 について、水蒸気改質触媒としての活性を、下記の方法により、C 1 転化率として測定・評価した。結果を第 2 表に示す。

< C 1 転化率の測定 >

0.5 ～ 1 mm 径に粉碎した各触媒 1.5 ミリリットルに SiC 3.5 ミリリットルを加えたものを、内径 20 mm の石英反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中で、600℃で 1 時間水素還元処理を行った後、硫黄分 0.1 ppm 以下まで脱硫した市販の J I S 1 号灯油を原料炭化水素として用い、L H S V = 6 h r⁻¹、スチーム/カーボン (モル比) = 3 の条件で J I S 1 号灯油及び水

蒸気を導入し、常圧、反応温度 580℃（触媒層の中央部）で水蒸気改質反応（加速劣化試験）を実施した。1 時間後得られたガスをサンプリングして、前記と同様にして C1 転化率を求めた。

第 2 表

触 媒		C1 転化率 (%)
No.	構 造	
触媒 8	4Pt/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	32.2
触媒 9	4Pd/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	33.1
触媒10	4Rh/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	48.6
触媒11	4Ir/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	30.5
比較触媒 2	4Pt/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	14.4
比較触媒 3	4Pd/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	13.8
比較触媒 4	4Rh/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	15.9
比較触媒 5	4Ir/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	10.1

試験例 3

触媒 1 及び比較触媒 1 を用い、以下のようにして各種炭化水素の水蒸気改質を行った。

0.5～1mm 径に粉碎した各触媒 1.5 ミリリットルに SiC 3.5 ミリリットルを加えたものを、内径 20mm の石英反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中で、600℃ で 1 時間水素還元処理を行った後、第 4 表に示す原料の炭化水素を用い、第 4 表に示す条件で、常圧で水蒸気改質反応（加速劣化試験）を実施した。1 時間後得られたガスをサンプリングして、C1 転化率又は HC 転化率を求めた。C1 転化率は前記と同様にして求め、HC 転化率は下記式より求めた。結果を第 4 表に示す。

HC 転化率 (%) = { 1 - (生成物中の炭化水素の炭素原子の数 / 原料中の炭化水素の炭素原子の数) } × 100

なお、用いたナフサの組成を第 3 表に示す。

第3表 脱硫ナフサの組成 (重量%)

分子中の炭素数	パラフィン	ナフテン	芳香族	合 計
5	0.4	0.1	—	0.5
6	12.0	4.3	0.7	17.0
7	34.6	9.6	4.8	49.0
8	13.8	5.2	4.4	23.4
9	7.2	1.8	0.7	9.7
10以上	0.2	0.1	0.1	0.4
計	68.2	21.1	10.7	100.0
硫黄分	20ppb以下			

第4表

触媒No.	原 料	S V (hr ⁻¹)	S / C	温 度 (℃)	C 1 又は H C 転化率 (%)
触媒 1	プロパン	7000	3	500	C 1 83.1
比較触媒 1	プロパン	7000	3	500	C 1 43.5
触媒 1	ナフサ	9.5	1.5	600	C 1 45.2
比較触媒 1	ナフサ	9.5	1.5	600	C 1 25.1
触媒 1	メタン	8000	3	650	H C 54.7
比較触媒 1	メタン	8000	3	650	H C 28.6

注) S V : メタン、プロパンの場合は G H S V、ナフサの場合は L H S V
 S / C : スチーム / カーボン (モル比)

試験例 4

触媒 1 及び比較触媒 1 を用い、以下のようにしてナフサ及びメタンの自己熱改質を行った。

0.5～1mm径に粉碎した各触媒 1.5ミリリットルにSiC 3.5ミリリットルを加えたものを、内径20mmの石英反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中で、600℃で1時間水素還元処理を行った後、第5表に示す原料の炭化水素を用い、第5表に示す条件で、常圧で自己熱改質反応を実施した。1時間後得られたガスをサンプリングして、前記と同様にしてHC転化率を求めた。結果を第5表に示す。なお、用いたナフサの組成は第3表に示すとおりである。

第5表

触媒No.	触媒 1	比較触媒 1	触媒 1	比較触媒 1
原 料	ナフサ	ナフサ	メタン	メタン
SV (hr ⁻¹)	5	5	25000	25000
S/C	2.5	2.5	0.6	0.6
O ₂ /C	0.4	0.4	0.6	0.6
CO ₂ /C	—	—	0.12	0.12
温 度 (℃)	800	800	1000	1000
HC転化率 (%)	77.3	50.2	71.0	39.9

注) SV: メタンの場合はGHSV、ナフサの場合はLHSV
 S/C: スチーム/カーボン (モル比)
 O₂/C: 酸素/カーボン (モル比)
 CO₂/C: 炭酸ガス/カーボン (モル比)

試験例 5

触媒 1 及び比較触媒 1 を用い、以下のようにしてナフサ及びメタンの部分酸化改質を行った。

0.5～1mm径に粉碎した各触媒 1.5ミリリットルにSiC 3.5ミリリットルを加えたものを、内径20mmの石英反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中で、600℃で1時間水素還元処理を行った後、第6表に示す原料の炭化水素を用い、第6表に示す条件で、常圧で部分酸化改質反応を実施した。

1時間後得られたガスをサンプリングして、ナフサ転化率又はHC転化率を求めた。HC転化率は前記と同様にして求め、ナフサ転化率は下記式より求めた。結果を第6表に示す。

$$\text{ナフサ転化率 (\%)} = \{ 1 - (\text{生成物中のナフサの重量} / \text{原料ナフサの重量}) \} \times 100$$

なお、用いたナフサの組成は第3表に示すとおりである。

第6表

触媒No.	触媒 1	比較触媒 1	触媒 1	比較触媒 1
原 料	ナフサ	ナフサ	メタン	メタン
SV (hr ⁻¹)	15	15	5000	5000
O ₂ / C	0.5	0.5	0.5	0.5
温 度 (℃)	700	700	700	700
転化率 (%)	86.2	72.7	64.9	48.2

注) SV: メタンの場合はGHSV、ナフサの場合はLHSV

O₂ / C: 酸素/カーボン (モル比)

転化率: ナフサの場合はナフサ転化率、メタンの場合はHC転化率

試験例 6

触媒 1 及び比較触媒 1 を用い、以下のようにしてメタンの二酸化炭素改質を行った。

0.5～1mm径に粉碎した各触媒 1.5ミリリットルにSiC 3.5ミリリットルを加えたものを、内径20mmの石英反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中で、600℃で1時間水素還元処理を行った後、メタンを用い、第7表に示す条件で、常圧で二酸化炭素改質反応を実施した。1時間後得られたガスをサンプリングして、CO収率を求めた。CO収率は下記式より求めた。結果を第7表に示す。

$$\text{CO収率 (\%)} = \{ (\text{生成物中のCOのモル数}) / (\text{原料中のCO}_2 + \text{CH}_4 \text{のモル数}) \} \times 100$$

第7表

触媒No.	G H S V (hr ⁻¹)	C O ₂ / C モル比	温 度 (℃)	C O 収率 (%)
触媒 1	25000	1	780	71.9
比較触媒 1	25000	1	780	50.5

産業上の利用可能性

本発明の炭化水素の改質触媒は、酸化セリウムを含むアルミナ担体に、活性成分として特定の白金族元素を担持してなるものであって、触媒活性に優れ、炭化水素の各種改質用として好適に用いられる。該触媒を用いることにより、炭化水素の水蒸気改質、自己熱改質、部分酸化改質あるいは二酸化炭素改質を効率よく実施することができ、水素又は合成ガスが高転化率で得られる。

請 求 の 範 囲

(1) 酸化セリウムを含むアルミナ担体に、(a) ルテニウム、白金、ロジウム、パラジウム及びイリジウムの中から選ばれる少なくとも一種の白金族元素成分及び(b) コバルト成分及び／又はニッケル成分を担持してなる炭化水素の改質触媒。

(2) さらに、(c) アルカリ土類金属成分を担持してなる請求項1記載の炭化水素の改質触媒。

(3) 酸化セリウムを含むアルミナ担体が、酸化セリウム5～40重量%及びアルミナ95～60重量%を含む担体である請求項1記載の炭化水素の改質触媒。

(4) (a) 成分の担持量が、触媒全量に基づき、金属換算で0.1～8重量%である請求項1記載の炭化水素の改質触媒。

(5) (b) 成分の担持量が、触媒全量に基づき、金属換算で0.1～20重量%である請求項1記載の炭化水素の改質触媒。

(6) (c) 成分の担持量が、触媒全量に基づき、金属換算で1～20重量%である請求項2記載の炭化水素の改質触媒。

(7) 炭化水素の水蒸気改質、自己熱改質、部分酸化改質又は二酸化炭素改質触媒である請求項1記載の炭化水素の改質触媒。

(8) (a) 成分の白金族元素成分がルテニウム成分である請求項1記載の炭化水素の改質触媒。

(9) 炭化水素の水蒸気改質触媒である請求項8記載の炭化水素の改質触媒。

(10) 請求項1記載の炭化水素の改質触媒を用いて炭化水素の水蒸気改質を行い、水素又は合成ガスを製造することを特徴とする炭化水素の水蒸気改質方法。

(11) 炭化水素の改質触媒として、(a) 成分の白金族元素成分がルテニウム成分であるものを用いる請求項10記載の炭化水素の水蒸気改質方法。

(12) 請求項1記載の炭化水素の改質触媒を用いて炭化水素の自己熱改質を行い、水素又は合成ガスを製造することを特徴とする炭化水素の自己熱改質方法。

(13) 請求項1記載の炭化水素の改質触媒を用いて炭化水素の部分酸化改質を行い、水素又は合成ガスを製造することを特徴とする炭化水素の部分酸化改質方

法。

(1 4) 請求項 1 記載の炭化水素の改質触媒を用いて炭化水素の二酸化炭素改質を行い、水素又は合成ガスを製造することを特徴とする炭化水素の二酸化炭素改質方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ B01J 23/89, C01B 3/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, C01B 3/34-3/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-270802 A (Toyo Engineering Corporation), 19 October, 1993 (19.10.93), Claims; description, page 2, column 2, Par. No. [0013] to page 3, column 3, Par. No. [0016]; working example 1 (Family: none)	1, 3-5, 7, 14
Y		2, 6, 8-13
X	JP 8-239201 A (Satoyuki INUI, et al.), 17 September, 1996 (17.09.96), Claims; working example (Family: none)	1, 4-5, 7, 12-14
Y		2-3, 6, 8-11
X	JP 6-31165 A (Sekiyu Sangyo Kasseika Center, et al.), 08 February, 1994 (08.02.94), Claims; description, page 2, column 2, Par. No. [0011] to page 3, column 3, Par. No. [0012] (Family: none)	1-11
Y		12-14
Y	JP 1-219001 A (Hidekazu KIKUCHI), 01 September, 1989 (01.09.89), Claims; description, page 4, lower left column, line 18 to lower right column, line 5; working example (Family: none)	1-14
A		1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
03 December, 2001 (03.12.01)

Date of mailing of the international search report
18 December, 2001 (18.12.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/09660

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 23/89, C01B 3/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, C01B 3/34-3/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 5-270802 A(東洋エンジニアリング株式会社)19.10月.1993 (19.10.93)特許請求の範囲,明細書第2頁第2欄第13段落~第3頁 第3欄第16段落,実施例1(ファミリーなし)	1,3-5,7,14
Y		2,6,8-13
X	JP 8-239201 A(乾 智行,外1名)17.9月.1996(17.09.96)特 許請求の範囲,実施例(ファミリーなし)	1,4-5,7, 12-14
Y		2-3,6,8-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.12.01

国際調査報告の発送日

18.12.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-31165 A(財団法人石油産業活性化センター, 外1名) 8.2月. 1994(08.02.94) 特許請求の範囲, 明細書第2頁第2欄第11段落~ 第3頁第3欄第12段落(ファミリーなし)	1-11
Y		12-14
Y	JP 1-219001 A(菊地 英一) 1.9月. 1989(01.09.89) 特許請求 の範囲, 明細書第4頁左下欄第18行~右下欄第5行, 実施例(ファミリー なし)	1-14
A		1-14

THIS PAGE BLANK (USPTO)